ÜBER CHINONE UND DEREN BEZIEHUNGEN ZU FREIEN RADIKALEN.

Herwarth DUISBERG.

ÜBER CHINONE UND DEREN BEZIEHUNGEN ZU FREIEN RADIKALEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät
(II.Sektion)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

am 5. Juli 1928

von

Herwarth Duisberg
aus Barmen.

Berichterstatter: Herr Geheimrat Prof.Dr.H.WIELAND.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 1928.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0020

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 20.Oktober 1925 bis 1.März 1928 im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle

Herrn Geheimrat Professor Dr.Heinrich WIELAND

Dank zu sagen für das freundliche Interesse, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte.

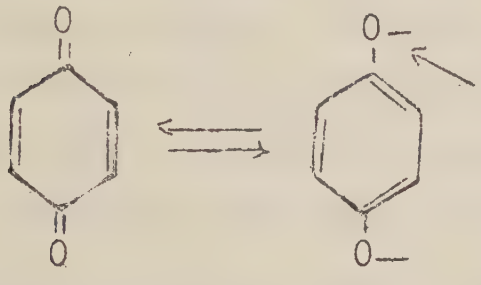
Unter den Gruppen von organischen Stoffen, die im letzten Vierteljahrhundert das Interesse der chemischen Forschung in hohem Maße beansprucht haben, befinden sich diejenigen Verbindungen, die man unter der Bezeichnung „freie Radikale" zusammenfasst. Ihnen allen sind eine Reihe Eigenschaften gemeinsam, die schon früher zufällig beobachtet worden waren, ohne dass man sich jedoch über sie eine Erklärung hätte geben können. Erst als GOMBERG im Jahre 1900 im Triphenylmethyl eine Verbindung fand, die zu der Vorstellung zwang, in ihr befinde sich ein Kohlenstoffatom, welches nicht, wie bisher angenommen, vierwertig sei, sondern bei dem zum mindesten nur drei Valenzen betätigt sein konnten, und es sich zeigte, dass gerade das dreiwertige Kohlenstoffatom die Ursache jener ungesättigten Eigenschaften war, gewannen dieselben allgemeinere Bedeutung. Erinnert sei in diesem Zusammenhang nur an die Addition von Sauerstoff aus der Luft unter Bildung peroxydartiger Verbindungen, die den Anlass zur Auffindung des Triphenylmethyls gab, an die momentane Reaktion mit metallischem Natrium unter Ausschluss von Sauerstoff, an das für die zuerst angenommene verdoppelte Form um die Hälfte zu klein gefundene Molekulargewicht, schliesslich an das Auftreten der schon häufiger beobachteten intensiven Färbungen. Der Entdeckung des Triphenylmethyls folgte bald die einer Reihe ähnlich gebauter Derivate des Kohlenstoffs. Naturgemäss entstand die Frage, ob vielleicht noch andere Elemente, wie z.B. der Stickstoff, in derartig anormal ungesättigtem Zustande existenz-

fähig seien, die dadurch beantwortet wurde, dass es gelang, einige Jahre später für den Stickstoff und in der letzten Zeit auch für den Sauerstoff Verbindungen aufzubauen, deren Zusammensetzung und Charakter andere Ausdeutungen unmöglich machten, so den Diphenylstickstoff und die Hydrazyle einerseits und andererseits z.B. den Monomethyl- und Äthyläther des Phenanthrenhydrochinons. Wesentlich war, dass bei diesen Radikalen des Stickstoffs und des Sauerstoffs ganz analoge Erscheinungen beobachtet werdem konnten, wie bei den zuerst gefundenen Kohlenstoffradikalen, sodass es nun nahe lag, umgekehrt Verbindungsklassen, die derartige spezifische Eigenschaften besaßen, auf die Möglichkeit der Radikalbildung hin zu untersuchen. Zu jenen Stoffen, deren vielseitiger Charakter bis dahin noch nicht zu einer einheitlichen Auffassung ihrer Wirkungsweise kommen liess, gehören zweifellos auch die Chinone. Nur zum Teil sind ihre Eigenschaften durch die allgemein übliche Formel in befriedigender Weise erklärlich. Deutete nicht u.a. die Bildung der Chinhydrone, deren Farbe WEITZ[1] als Folge einer salzartigen Vereinigung eines Anion- und eines Kationradikales betrachtet, auf die Möglichkeit einer Radikalbildung hin? Weiterhin ist die Tatsache, dass Chinone so überraschend starke Neigung zur Aufnahme von Wasserstoff unter Rückbildung des aromatischen Ringes zeigen, welche u.a. in der Oxydatich von Alkohol durch Benzo-, Thymo- oder Antrachinon schon allein durch Wirkung des Lichts ihren Ausdruck findet, ein Merkmal des

---

1) siehe Bericht der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, München 1928, Nr.40.

stark ungesättigten und gespanntes Zustandes jener Atomgruppierung. In diesem Sinne schrieb auch schon H.WIELAND[1] im Jahre 1912 im Anschluss an eine Arbeit, in der er für N-haltige chinoide Systeme Radikaleigenschaften nachweist, „dass die überraschende Tatsache, die SCHMIDLIN in der glatten Reaktion von Chinonen mit Triphenylmethyl unter Bildung von ätherartigen Verbindungen feststellte, in Analogie zu den von ihm beschriebenen Reaktionen zu einer Valenztautomerie der Chinone im Sinne der Gleichungen



führe", eine Umsetzung, die später unter der Bezeichnung „Abfangmethode" benutzt wurde, um die Existenz intermediär gebildeter Radikale nachzuweisen. WIELAND und LECHER[2] gelang es z.B. die Bildung des Diphenylstickstoffes durch Umsatz mit Triphenylmethyl zu Diphenylamino-triphenylmethan zu bestätigen. Dabei traf die Voraussetzung zu, dass die Additionsgeschwindigkeit des Abfängerradikales grösser sei als die Polymerisationsgeschwindigkeit des intermediär entstandenen. Dann gelang es GOLDSCHMIDT und WURTZSCHMID[3] bei der Aminooxydation von Anilin und Ortho- und Paratoluidin, das als Zwischenstufe entstandene freie Radikal mit zweiwertigen Stickstoff $C_6H_5-N\overset{H}{\diagdown}$ als Anilino-triphenyl-

---

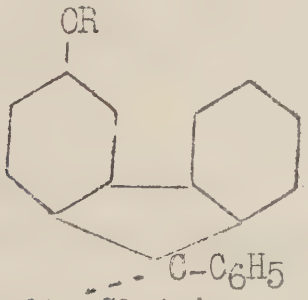
1) B. 43, 1298.
2) Ann. 381, 214 (1911).
3) B. 55, 3216 (1922).

methan zu fassen; auch haben dieser Art GOLDSCHMIDT und SCHMID[1] mit Triphenylmethyl die Radikale des einwertigen Sauerstoffs abfangen können. - Im Falle der Zersetzung von Phenylazotriphenylmethyl[2] ist jedoch die Umwandlungsgeschwindigkeit des gebildeten Phenyls in anderer Richtung zu gross, um eine Vereinigung mit Triphenylmethyl zuzulassen. Auch bei den Chinonen sind derartige Abfangreaktionen wiederholt beobachtet, so mit Triphenylmethyl (s.o.), dann aber auch mit Xanthyl[3] und Oxanthronyl[4], bei denen das Chinon momentan entfärbt wird. WALDEN[5] vermutet, dass es sich beim Xanthylderivat um eine Analogon zu dem Hydrochinon-bis - Triphenylmethyläther handelt. Beim Oxanthronyl entsteht ein fast farbloses Additionsprodukt, das ein Mol Chinon und zwei Mol Oxanthronyl enthält und das als Hydrochinon- bis Oxanthronyläther aufgefasst wird[6]. Es fragte sich nun, ob man vielleicht weitere Anhaltspunkte finden könne, die die Auffassung, dass in den Chinonen Körper mit radikalähnlicher Wirkungsweise vorliegen, stützen. Sehr willkommen in dieser Hinsicht ist eine Reaktion, die im Laufe der Durchforschung dieses Gebietes geradezu zum Kriterium für den Radikalzustand einer Verbindung wurde. Sie behandelt die Selbstzersetzung der Radikale unter „Disproportionierung". Unter den verschiedensten Einwirkungen verlief

---

1) B. 55, 3197 (1922).
2) WIELAND, POPPER u. SEEFRIED, B. 55, 1816 (1922).
3) Ann. 34, 434 (1923).
4) B. 54, 2376 (1921); 56, 918 (1923).
5) Chemie der freien Radicale 1924, S.336.
6) B. 56, 918 (1923).

sie nach der von H.WIELAND[1] aufgestellten Radikalregel. Diese Regel sagt aus, dass bei Selbstzersetzung von Radikalen, die eventuell erst als Zwischenprodukte aufzutreten brauchen, als Endstufen jeweils zwei Körper entstehen, von denen der eine wasserstoffreicher, der andere wasserstoffärmer als das Ausgangsmaterial ist. So bildet sich in der Kohlenstoffreihe z.B. bei der Elektrolyse von Natriumäthyl in Zinkäthyl[2] nicht das erwartete Butan, sondern Äthylen und Äthan, was der Verfasser so deutet, dass an der Anode zuerst das freie Äthyl entsteht, das dann weiter im Sinne der Radikalregel reagiert. Beim Diphenyl-α-naphtyl war nach langer Einwirkung von Licht eine erhebliche Menge von Diphenyl-α-naphtylmethan nachzuweisen[3]. Ebenso entsteht bei der Destillation von Triphenylmethyl bei 208° Triphenylmethan, welches überdestilliert[4]. Übersichtlicher und einwandfreier liegen die Verhältnisse beim Methoxytriphenylmethyl. Hier gelingt es beide Komponenten der Disproportionierung einerseits Methoxydiphenylmethan und andererseits



nachzuweisen[5],

und sogar die Gleichung

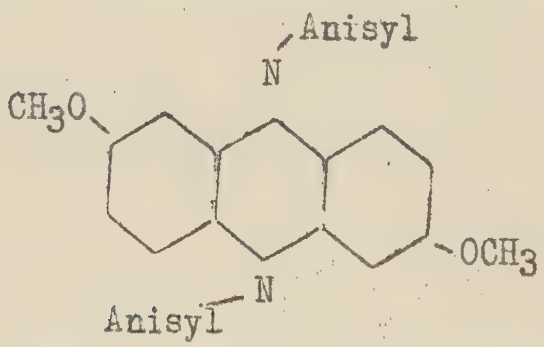
$$3(C_6H_5)_2\,C(C_6H_4OR) \xrightarrow{1} 2(C_6H_5)_2(C_6H_4OR)\,CH$$

zu bestätigen.

---

1) Ann. 381, 200 (1911).
2) Zeitschr.f.Electrochemie 28, 469 (1922).
3) J.Amer.Soc. 41, 1466.
4) B. 37, 2037 (1904).
5) M.GOMBERG, J.Amer.Soc. 45, 209, 214, 217.

Ähnliche Zersetzungen sind in der Reihe der Stickstoffradikale Gegenstand zahlreicher Beobachtungen gewesen. Das Radikal Tetramethylammoniuam[1] ist, wie man erwarten kann, sehr unbeständig; der Abbau des Moleküls findet schon bei einer Temperatur von - 30° statt. Für den Verlauf der Reaktion charakteristisch ist das zurückbleibende Triäthylamin, welches zu der Annahme von entstandenem freien Äthyl zwingt, das jedoch nur in Form von Äthan und Äthylen auftritt. Auch der Diäthylstickstoff zersetzt sich unter Bildung von Diäthylamin. In diesem Falle wird der zur Hydrierung der einen Hälfte der Moleküle gebrauchte Wasserstoff den übrigen Molekülen entzogen und zwar dem dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom einer Äthylgruppe, es entsteht $C_2H_5N{=}{=}CH{\cdot}CH_3$, während beim Dianisyl-Stickstoff zwei dehydrierte Reste sich zu Dianisyl-dihydro-anisazin zusammenlagern[2]!



Oft folgert man auch in der Stickstoffreihe die Bildung freier Radikale aus den Produkten ihrer Zersetzung. Im Falle der Tetrazene[3], wie oben beschrieben, und beim Ditolylnitrosamin aus der Bildung von NO + p-Ditolylamin + p-Dihydroditolylazin[4]. Schliess-

---

1) B. 53, 1689 (1920).
2) B. 55, 1798 (1922).
3) Ann. 392 130 u. 148.
4) Ann. 391, 157.

lich sei nur erwähnt, dass in einer Reihe anderer Beispiele nur eine der entstehenden Reaktionskomponenten fassbar war, so bei der photochemischen Zersetzung des α,α-Diphenyl-ß-trinitrophenylhydracyl[1].

Von besonderem Interesse war das Verhalten der Radikale des Sauerstoffs, die z.B. intermediär bei der Zersetzung orgamischer Peroxyde angenommen werden. WIELAND[2] zeigt beim Triphenylperoxyd, dass dessen angenommenes Radikal sich zu Diphenylphenoxymethyl umlagert, welches dann seinerseits zum Diphenyläther des Benzpinacons wird. Auch PUMMERER und GOLDSCHMIDT, von denen der eine bei den Dehydrophenolen[3], der andere bei geeigneten Hydrochinonen[4] Radikalbildung nachweist, fanden keine Disproportionierung oben beschriebener Art. Umsomehr würde es für den Radikalcharakter der Chinone sprechen, wenn es gelingen würde, diese, allen anderen Radikalen eigentümliche Disproportionierung hier zu beobachten. Schon früher liegen wiederholt Hinweise vor, dass bei Chinonreaktionen Hydrochinonbildung erfolgt war. Über seine Entstehung hat sich jedoch niemand in dieser Sinne geäuusert. Nimmt man nun eine Reaktionsautomerie im Sinne von WIELAND an, so wäre das Auftreten von Hydrochinon ohne weiteres begreiflich. Das hypothetische Radikal vermag dann weiter zu reagieren, wie es in einer Arbeit von BERGIUS[5] über die Entstehung der Huminsäuren diskutiert ist. Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch physikalisch-chemische Untersuchungen[6] diese Auffassung stark zu stützen vermögen.

---

1) B. 55 628 (1922).
2) B. 44, 2551 (1911).
3) B. 52, 1403 bis 1416 (1919).
4) B. 55, 3194 (1922).
5) Zs.f.physiol.Chem. 111, 1.
6) W.N.HARTLEY, Proc.Chem.Soc. 20, 160 (1904);

In betreff des entstehenden Chinonradikals ist zu sagen, dass dieses natürlich äusserst reaktionsfähig ist und auch die zahlreichen Additionsreaktionen mit dieser Strukturbetrachtung ohne weiteres erklärt werden können. Der Erkennung des inneren Bestandes derartiger Chinonreaktionen ist in den meisten Fällen hinderlich, dass das entstandene Radikal sofort mit anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten sich umsetzt. Gelingt es daher eben diese lästigen Sekundärprozesse auszuschliessen, dann kann, wenn überhaupt eine weitere Reaktion stattfindet, nur die Vereinigung zweier derartiger radikalartiger Reste eintreten. Man müsste also bei der Selbstzersetzung von Chinonen, neben Hydrochinon einen aus zwei Chinonsystemen zusammengesetzten Körper vorfinden.

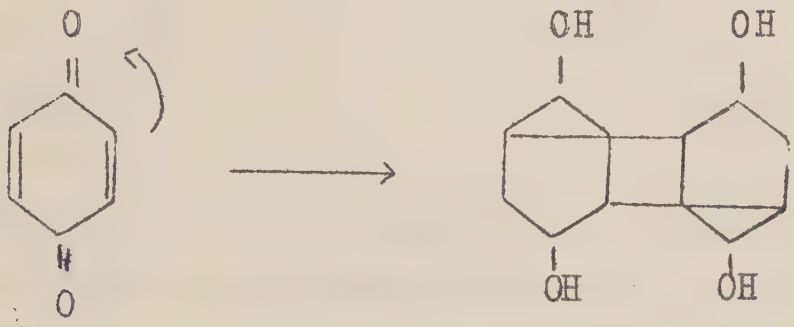
Daher war sie schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen. Chinon bildet, wenn es über den Schmelzpunkt erhitzt wird, eine klare gelbe Flüssigkeit, die mit der Zeit dunkler wird, unter Umständen nach und nach in ein braunes zähes Öl übergeht, das dann, wie schon L'ANNEMAND[1] beim Thymochinon feststellte, beim Erkalten zu einer blauschwarzen

---

HARTLEY u. LEONGARD, Proc.Chem.Soc. 24, 284 (1908);
" " " Journ.Chem.Soc.95, 34,52 (1909);
KAYSER, Handbuch d.Spektroskopie, 3, 268 (1905);
J.STARK u.W.STEUBING, Phys.Zs. 9, 481;
Paul PASKAL, C.r. 150, 1167 (1910);
Amand VALEUR, Ann.Chim.Phys. 21, 470 (1900);
WILLSTÄTTER u. PARNAS, B. 41, 1464 (1908);
BARRAL, Bull.soc.chim. (3) 13, 423 (1895);
P.PFEIFFER, Ann.d.Chem. 412, 253 (1917);
SCHLENK u. THAL, B. 46, 2840 (1913);
R.PUMMERER, B. 52, 1403 (1919);
J.SCHMIDLIN, WOHL u.THOMMEN, B.43, 1298 (1910).

1) Ann. 101, 121.

Masse erstarrt. Auch STOLZENBERG-BERGIUS[1] beschäftigten sich mit der thermischen Dissoziation von Chinonen, die sie sowohl durch mehrstündiges Erhitzen im Einschlussrohr als auch durch Kochen einer konzentrierten wässrigen Chinonlösung am Rückflusskühler durchführten. Sie isolierten dann vermittels verschiedener Reinigungsmethoden einen Körper, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_4$ hatte und nahmen dabei an, dass er nachfolgende Konstitution besitze.



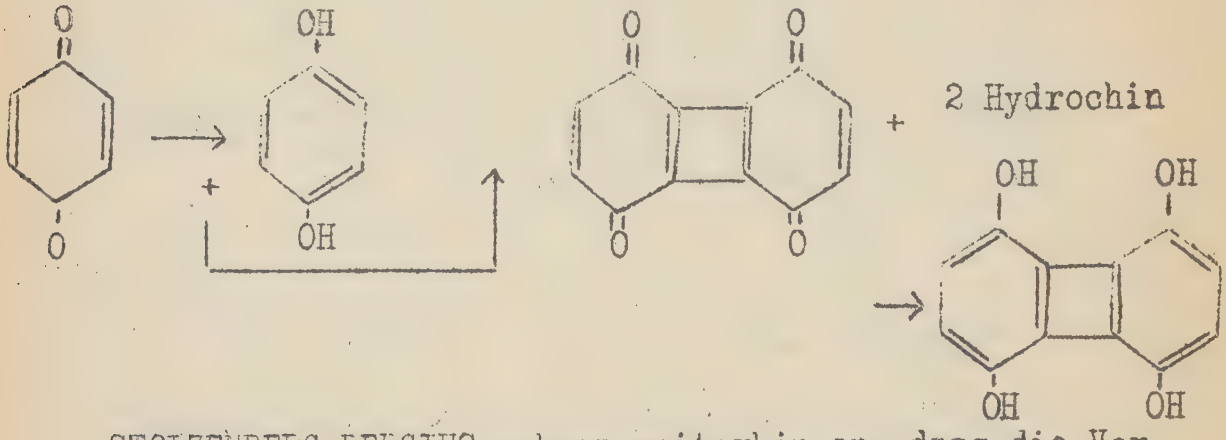
Erwähnt sei, dass von 53,8 g eingesetztem Material 16,6 g $C_{12}H_8O_4$ isoliert wurden. Weiterhin konnten die Verfasser einen in Methylalkohol unlöslichen Rückstand finden, dessen Analyse auf die Formel $C_{12}H_4O_4$ schliessen liess (theor. C = 66,7 % und H = 2,78 %; gef. C = 66,03 % und H = 2,64 %). Dass aller Wahrscheinlichkeit nach diese Formel richtig sei, ging aus einer von ihnen ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung und aus der Analyse eines Acetylderivates hervor ($C_{20}H_{12}O_8$ ber. C = 63,14 %, H = 3,18 %; gef. C = 63,02 %, H = 2,88 %).

Wie aus obiger Formel ersichtlich ist, nahmen die Verfasser an, dass zwei Chinonmoleküle sich dabei polymerisieren, gaben sich jedoch keine Rechenschaft

---

1) Zs.physiol.Chem. 111, 1.

über die Entstehung des auch schon damals in erheblichen Mengen aufgefundenen Hydrochinons[1]. Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so könnte diese Hitzezersetzung völlig eindeutig im Sinne der Radikalregel verlaufen sein. Das gebildete Dichinon würde dann durch vorhandenes Hydrochinon reduziert worden sein, ein Vorgang, den man schon mehrfach beobachtet hat



STOLZENBERG-BERGIUS nahmen weiterhin an, dass die Verknüpfung der beiden Chinonkerne in p-Stellung zueinander erfolgt sei, was eine Hintereinanderlagerung der Kerne zur Bedingung gehabt hätte. Es würde sich dabei um einen völlig vereinzelt dastehenden Fall handeln, der Gegenstand einer weiteren durch Experimentalmaterial gestützten Begründung sein müsste. Zudem ist es gar nicht einzusehen, weshalb nicht zwei o-ständige Wasserstoffatome von dem gebildeten Radikal angegriffen werden können.

In vorliegender Arbeit beschäftigte auch mich die Frage der thermischen Zersetzung von Chinonen, um ev. die Geltung der WIELAND'schen Radikalregel für die dabei stattfindenden Vorgänge wahrscheinlich zu machen. Unter ganz ähnlichen Bedingungen wie sie schon STOLZENBERG-BERGIUS anwandte (also möglichst

---

1) Von 20 g Einsatz 6 g Hydrochinon isoliert.

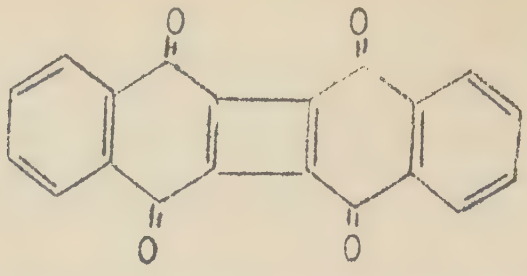
ohne irgendwelche Zusätze), wurde Benzochinon, Toluchinon, Xylochinon, Durochinon, Thymochinon, Methoxychinon und α-Naphtochinon der Selbstzersetzung im Einschlussrohr unterworfen. Bei Benzochinon, Thymochinon und Durochinon gelang es nur, die eine der nach der Radikaldissoziationsregel zu fordernden Verbindungen zu isolieren. Aus den schwarzbraunen teerigen Zersetzungsprodukten wurde durch mehrmaliges Auskochen mit wenig Wasser (aus dem das Hydrochinon dann sofort auskristallisiert) in einigen Fällen nahezu 33 %, in einem anderen etwa 50 % Hydrochinon nachgewiesen. Auf die Analyse der dabei ebenfalls entstehenden Dehydroprodukte wurde ihres undefinierten Charakters halber verzichtet. Die Molekulargewichtsbestimmung hatte schon in der STOLZENBERG-BERGIUS'schen Arbeit die Kondensation von 2 Mol Chinon wahrscheinlich gemacht[1].

Ich konnte also bei den einfachsten Typen der Chinone, bei denen entweder keinerlei Substitution vorlag, oder ein oder mehrere Wasserstoffatome durch verschiedene Kohlenwasserstoffketten ersetzt waren, mit der Klärung des Reaktionsmechanismus auch nicht weiterkommen. Glücklicher erwies sich in dieser Beziehung die Substitution durch eine Methoxylgruppe oder der Fall, dass zwei o-ständige H-Atome Haftpunkte für einen zweiten Benzolkern waren, also das α-Naphtochinon. Hier tritt die Disproportionierung eines Sauerstoffradikals ganz klar in Erscheinung. Ein Teil der Substanz sättigt sich unter Bildung von Hydrochinon ab und die dehydrierten Reste lagern sich unter Bildung

---

1) Molgewicht berechnet 214,1 , gef. 214,9.

eines Dichinons zusammen. Es entsteht ein Körper angezeigter Konstitution,



der durch nachfolgende Einwirkung von Hydrochin eventuell bis zum Chinhydron reduziert wird. Später ergab sich, dass die thermische Zersetzung von α-Naphtochinon Gegenstand eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1] ist, welches die entstandenen Produkte jedoch nicht näher aufklärt und deren Struktur weder durch Analyse noch durch Herstellung von Derivaten klarstellt.

---

1) Patent: Verfahren zur Darstellung eines gelben Kondensationsproduktes aus α-Naphtochinon vom 29. April 1917 (D.R.P. Nr. 350 738 (B. 83 716) Kl.12.o.Frdl.B. 14 (1921-25) S.488.). Es wurde gefunden, dass beim Erhitzen von α-Naphtochinon in Gegenwart von Wasser etwa 2 Stdn. im Rührautoklaven auf Temperaturen von über 100° z.B. auf 120 - 130° ein gelbes Kondensationsprodukt entsteht. Aus dem Reaktionsgemisch wird gleichzeitig gebildetes α-Naphtohydrochinon, welches wieder in α-Naphtochinon übergeführt und zu einer neuen Operation verwandt werden kann, durch Auskochen mit Wasser entfernt.

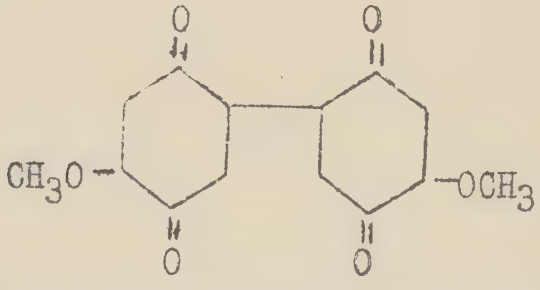
D.R.P. 353 221. Im vorigen Patent war das gelbe kristallisierte Kondensationsprodukt durch Erhitzen von α-Naphtochinon mit Wasser erhalten worden. Es wurde nun gefunden, dass dieses Kondensationsprodukt durch saure oder neutrale Reduktionsmittel in ein grünes Reduktionsprodukt übergeführt wird. Da das bei der Darstellung des Ausgangsmaterials entstehende α-Naphtohydrochinon selbst bei höherer Temperatur als Reduktionsmittel wirkt, kann man den grünen Körper auch in einer Operation erhalten, wenn man genügend hoch und lange erhitzt, z.B. α-Naphtochinon einige Stunden auf 150°. Das erhaltene Produkt ist infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und den übrigen üblichen Lösungsmitteln und seiner ausserordentlichen Lichtechtheit zur Herstellung von Farben geeignet.

Auch die Betrachtung der quantitativen Verhältnisse der thermischen Zersetzung ist nicht unwesentlich, gelingt es doch, die Reaktion so zu leiten, dass fast, wie aus nachfolgender Betrachtung hervorgeht, die theoretisch erforderliche Menge der entstehenden Produkte gefasst werden konnte.

Würde die Disproportionierung Chinon --> Hydrochinon + Dehydrokörper ohne weitere sekundäre Reaktionen bleiben, so müssten im Falle, dass nur eine C-C-Bindung entsteht, von 3 Mol Chinon 1 Mol hydriert werden und die beiden übrigen dehydrierten sich zusammenlagern, also 33 % Hydrochinon und 66 2/3 % Dehydrokörper isolierbar sein, im Falle, dass zwei C-C-Bindungen entstehen, von 4 Mol Chinon 2 Mol Hydrochinon sich bilden, während sich die anderen 2 Mol zum Dehydrokörper zusammenlagern, also 50 % Hydro- und 50 % Dehydrokörper als Endprodukte auftreten. Nun zeigt es sich jedoch, dass das gebildete Dichinon vom anwesenden Hydrochinon angegriffen wird und durch dieses bis zur Stufe des Chinhydrons reduziert wird, wobei das Hydrochinon dann in Chinon übergeführt von neuem den Prozess beginnt. Die Hälfte des gebildeten Hydrochinons kann bei diesem Reaktionsverlauf also nur übrig bleiben. Verfolgt man nun die Umwandlung, die das in der Reaktion selbst gebildete Chinon analog durchmacht, so ergibt es sich, dass - falls ein Chinhydron entsteht - 66 2/3 % Dehydro und 33 ⅓ % Hydrochinon isolierbare sein müssen, vorausgesetzt, dass die Reaktion zum mindesten nahezu quantitativ verlaufen ist.

Die Befunde unserer Versuche, bei denen 60 % Dehydro- und etwa 28 % Hydrochinon isoliert werden konnten, bestätigen diese Angaben.

Die am α-Naphtochinon gemachten Erfahrungen liessen sich nun auch in die Reihe der Einkernchinone übertragen. Wählt man nämlich anstatt Kohlenwasserstoff. substituierter Chinone z.B. das Methoxychinon, so nimmt unter bestimmten Bedingungen die Zersetzung einen einigermassen einheitlichen Verlauf in der gewünschten Richtung. Die Ergebnisse sind analog wie beim α-Naphtochinon. Sowohl das betreffende Hydrochinon als auch das Zusammenlagerungsprodukt der Dehydroreste ist isolierbar. Hier entsteht ein violett kristallisiertes Chinhydron, als dessen eine Komponente



abspaltbar ist, wie durch Vergleich mit dem schon bekannten Körper dieser Struktur hervorgeht.

Zum Schluss sei zusammenfassend nochmals gesagt, dass für die Reihe der Chinone eine Radikaltautomerie als äusserst wahrscheinlich gelten kann. Alle Reaktionen, die bisher für Sauerstoffradikale - sei es nun im freien Zustand oder als Zwischenstufen einer Reaktion - bekannt sind, lassen sich auf Chinone[1]

---

1) Bei halogensubstituierten Produkten werden ähnliche Reaktionen durch die Arbeiten von GOLDSCHMIDT, B. 61, 273 (1928) wahrscheinlich gemacht. Andere Chinonderivate, phenylsubstituierte Chinone, chinonsulfosaure Salze usw. werden den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

übertragen. In diesem Zusammenhang sei noch hervorgehoben, dass auch die charakteristische Umsetzung mit metallischem Kalium[1], wenn auch langsamer als bei anderen Radikalen beobachtet werden konnte. Leider scheinen die dabei entstehenden grünblau gefärbten Verbindungen noch nicht genügend untersucht zu sein.

---

1) C. 95 (I), 874.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Hitzezersetzung von Thymochinon.

1 g Thymochinon wird im Einschlussrohr 5 bis 6 Stunden zuerst bei 165, später bei 185° erhitzt. Die zuerst klar gelbe Lösung wird bald dunkler. Unterbricht man nun, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer blauschwarzen Masse. Erhitzt man jedoch solange, bis kein Chinongeruch mehr vorhanden ist, so hat sich alles in ein dunkelbraunes Öl umgewandelt, das beim Erkalten erstarrt. Beim Öffnen des Rohres zeigt sich kein Überdruck. Den erstarrten Kuchen löst man am besten durch mehrfaches Umspülen aus dem Rohr heraus, nachdem man einige Stunden vorher das Rohr mit etwa 10 bis 20 ccm Aceton hatte stehen lassen. Nach Abdunsten des Acetons kocht man mehrfach mit wenig Wasser aus. Die spröde lackartige Substanz wird dabei zäh und wachsweich und gibt, wenn man sie mit einem Glasstab unter kochendem Wasser knetet, etwa 300 mg Hydrochinon ab, was aus den Auszügen in Nadeln kristallisiert und durch Umkristallisieren aus verdünnter schwefliger Säure rein zu erhalten ict. Smp. 137 - 139°. Das übrige teerartige Restmaterial hatte etwa dieselben Eigenschaften wie sie von BERGIUS für das Derivat des Benzochinons beschrieben sind und auf dessen Analyse daher verzichtet wurde. Völlig analoge Befunde ergaben sich bei den gleichfalls durchgeführten Zersetzungen von Benzo-, Tolu-, Xylo- und Duro-Chinon. Auch hier konnte nur jeweils das betreffende Hydrochinon isoliert werden.

Thermische Dissoziation von α-Naphtochinon.

Zersetzt man α-Naphtochinon, welches vorher durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt war (Schmelzpunkt 125°) durch Erhitzen ohne Zusätze im Einschlussrohr, so zeigt sich bei Temperaturen bis 150° [1] auch nach dem Schmelzen keine namhafte Veränderung. Die allerdings wenig dunkler gewordene Schmelze erstarrt binnen kurzem wieder und behält ihre Chinoneigenschaften völlig bei. Aber schon bei 158 - 160° verwandelt sich die Schmelze bald in ein dunkelbraunes Öl, welches nach 1 ½ bis 2 Stunden plötzlich anfängt dickflüssig zu werden und dann bald mit der Ausscheidung von Kristallen beginnt, die in dem Öl schwimmen. Nach einer weiteren halben Stunde ist alles völlig zu einem Kristallbrei erstarrt. Lässt man nun erkalten, so bildet sich im Rohr bald ein starker weisser Anflug, den man leicht von der anderen Reaktionsmasse durch Herauskratzen trennen kann. Das Optimum der Zersetzungstemperatur liegt bei 162°. Bei Temperaturen über 165° entsteht weniger und dazu nur sehr schwer zu reinigendes schmutzig graubraun aussehendes, teilweise kristallisiertes Produkt. Nach dem Erkalten des Rohrs spült man den dunklen harzähnlichen Kuchen nach vorherigem Aufweichen mit Aceton aus dem Rohr heraus, trocknet und pulverisiert nun die spröde Masse fein. Dann rührt man mehrfach mit Aceton an und trennt Niederschlag und Lösung jeweils durch Druckfiltration. Schon nach dem dritten bis vierten Male bleibt auf dem Filter ein dunkelgrün aussehendes Material zurück, welches man eventuell durch weiteres Auswaschen mit Aceton solange, bis

---

1) Der Verfasser des Patentes DRP. № 353 222 arbeitet bei 150°.

die schwarzbraunen Lösungen hell geworden sind, reinigen kann. Bei dem Ansatz von 3,5 g erhielt ich 2,1 g gereinigtes grünes Material = 60 % des Ausgangsmaterials = 88 % der Theorie.

α-Naphto-hydrochinon.

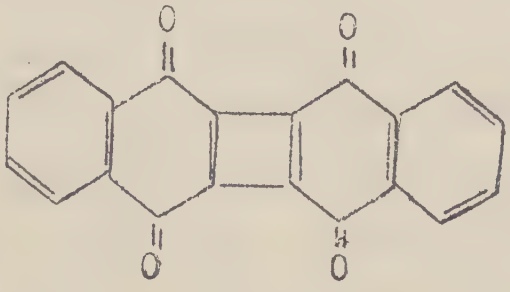
Aus den Acetonlösungen lässt sich nach Abdunsten des Acetons durch mehrmaliges Auskochen mit wenig heissem Wasser α-Naphto-hydrochinon isolieren, das nach dem Umkristallisieren aus SO_2 haltigem Wasser den Schmelzpunkt 174° hatte. Isoliert wurden aus demselben Versuch etwa 1 g = 27,5 % des Ausgangsmaterials = 82,6 % der Theorie.

Der grüne Körper.

Kristallisiert in flachen vierseitigen Prismen. Er ist unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Anisol und lässt sich aus Nitrobenzol, in dem er sich beim Erhitzen mit klar dunkelgrüner Farbe löst, umkristallisieren. Erhitzt man jedoch die Nitrobenzollösung bis zum Siedepunkt, so wird die Lösung langsam braungrün. Im Pyridin tritt sofortige Braunfärbung ein. In Natronlauge löst er sich zuerst klar grün, später Braunfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine dunkelbraune Lösung, die, wenn man sie kurz nachher verdünnt, ein rein grünes flockiges Material abscheidet. Eine Suspension in Eisessig entfärbt Permanganatlösung. Trotz wiederholter Reinigung gelang es nicht, zu analysenreinem Material zu kommen,

da bei der Umkristallisation aus Nitrobenzol immer wenig eines gelb aussehenden kristallisierten Produktes mit entstand, welches nicht von ihm zu trennen war. Es blieb daher nur die Möglichkeit, durch Oxydation bezw. Reduktion oder Einwirkung anderer Reagentien Derivate herzustellen, deren Struktur es gestattet Rückschlüsse auf die des Ausgangsmaterials zu ziehen.

Oxydation zu



Man erwärmt grünes Material mit wenigen ccm Nitrobenzol bis zum Sieden, trennt die schmutzig braungrüne Lösung durch Druckfiltration vom ungelösten Niederschlag, welcher dabei heller wird. Wiederholt man unter Anwendung von jeweils möglichst wenig Nitrobenzol diese Operation, so ist nach drei- bis viermaligem Auskochen auch die Nitrobenzollösung hellgrün geworden und es kristallisiert daraus ein Produkt in gelben Nadeln, welches ohne weitere Veränderung wiederholt sich umkristallisieren lässt. Zur Reinigung wurde die Umkristallisation noch mehrmals wiederholt. Der entstehende Körper besitzt rein gelbes Aussehen und wird zur Entfernung von Nitrobenzol mit Aceton gewaschen und dann längere Zeit mit Alkohol ausgekocht und im Hochvakuum 3 Stunden lang getrocknet. Die ersten Analysen ergaben immer zu hohe Werte, bei sorgfältiger Reinigung jedoch ergab die

Analyse:

Einwage 3,415 mg Subst.; CO_2 = 9,65 mg; H_2O = 0,86 mg.

Formel: $C_{20}H_8O_4$ ber. C = 76,9 % H = 2,60 %

gef. C = 77,07 % H = 2,82 %

Eigenschaften: Das gelbe Chinon besass keinen deutlichen Schmelzpunkt, bei etwa 330 bis 340° trat Zersetzung unter langsamer Braunfärbung auf. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton usw., ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol (etwa 1 mg pro ccm Lösungsmittel), sehr wenig auch in Anisol. In konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung mit klarer braunoranger Farbe ein. Aus dieser Lösung ist das Chinon durch Zusatz von Wasser als gelblich weisser flockiger Niederschlag zu fällen, der aus Nitrobenzol wieder kristallisiert zu erhalten war. Von alkoholischem Kali wird das Produkt nur schwer angegriffen. Erst nach langer Einwirkung tritt etwas Lösung mit dunkelgrünbrauner Farbe ein. Von Chinonen ähnlicher Struktur kam nur eines in Frage, welches analog gebaut, jedoch nur eine C-C-Bindung besass. Mit diesem ß,ß'-Dinaphtyl-1 4-1'4'-dichinon, das nach der Vorschrift von N.O.WITT[1] dargestellt wurde, ergab ein Vergleich, dass sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen (es ist umkristallisierbar aus Eisessig, leicht in Nitrobenzol löslich, während $C_{20}H_8O_4$ nahezu unlöslich in Eisessig und schwerlöslich in Nitrobenzol ist) als auch inbezug auf den Schmelzpunkt ($C_{20}H_{10}O_4$, Smp. 270 - 280 , während $C_{20}H_8O_4$ bei 330° noch nicht geschmolzen war) eine Identität nicht in Frage komme. Das grüne Produkt, aus welchem durch Oxydation das Dichinon $C_{20}H_8O_4$ entstanden war, kann demnach nur eine wasserstoffreichere, teilweise redu-

---

1) B. 30, 2657.

zierte Form dieses Körpers sein. Es schien daher geeignet zu versuchen, eventuell beide Produkte noch weiter zu reduzieren.

Hydrierung des α-Naphtodichinons.[1]

Um nach Möglichkeit Ungenauigkeiten in der Wasserstoffaufnahme auszuschliessen, verwendet man, nachdem man die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft hat, stabilen Eisessig als Lösungsmittel und hydriert das Platinoxyd, welches zu den Hydrierungsversuchen sich als geeignet erwies, zuerst solange in Eisessig, bis man binnen einer Stunde keine merkliche Wasserstoffaufnahme mehr beobachten kann. Auf etwa 30 bis 50 mg des hydrierten Platinoxyds gibt man etwa 1 g gelbes α-Naphto-dehydro-dichinon hinzu und soviel Eisessig, dass pro Gramm eingesetzten Materials etwa 30 ccm vorhanden sind. Es tritt keine Lösung ein. Man erwärmt dann gelinde. Im Verlauf von 3 bis 4 Stunden wurden etwa 140 ccm Wasserstoff aufgenommen, was ungefähr der theoretischen Menge für 2 Mol[2] entspricht. Der Inhalt der Birne hatte sich in einen weisslichen, sehr voluminösen Körper verwandelt, den man möglichst rasch durch Druckfiltration vom Lösung-

---

1) Die Hydrierung des grünen Körpers ergab, wie erwartet, bei halb so grosser Wasserstoffaufnahme dasselbe weisse Hydroprodukt und braucht nicht näher erwähnt zu werden.

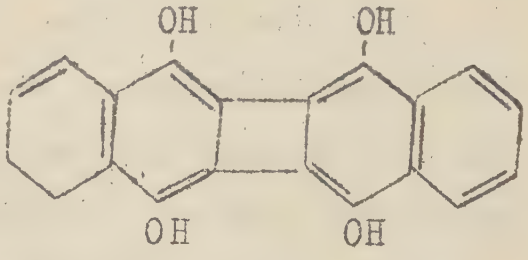
2) Bei mehreren Versuchen, vor allen Dingen in der Hitze, wurde eine bedeutend grössere Wasserstoffaufnahme beobachtet, als zur einfachen Hydrierung der Chinonsauerstoffatome gebraucht worden sein konnte. Es bleibt nichts anderes, als anzunehmen, dass in diesem Falle auch der anhängende Benzolkern angegriffen worden war, was bei der Verwendung von Platinoxyd als Katalysator nicht sehr verwunderlich scheint.

mittel trennt und dann zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäureanhydrid mehrmals mit Alkohol, später mit Aceton wäscht und im Exsikkator trocknet.

Erwähnt sei, dass die Reduktion auch mit anderen Reduktionsmitteln ausführbar ist. Arbeitet man z.B. mit Zinkstaub und Natronlauge unter völligem Ausschluss von Sauerstoff, so ist in kurzer Zeit das ganze Chinon in Lösung gegangen. Aus dieser Lösung, die, wenn Luft zutritt, sofort voluminöse braunrote Niederschläge auszuscheiden beginnt, lässt sich durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure das weisse flockige Hydroprodukt auch erhalten.

Versuche durch Methylierung mit Diazomethan oder Dimethylsulfat zu kristallisierten Produkten zu kommen, ergaben entweder das Ausgangsmaterial zurück oder nur in amirphem Zustande isolierbare farblose Körper.

Das Hydroprodukt



war nicht in kristallisierter Form zu erhalten. In den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, war es sehr schwer löslich und schied sich nur in amorpher Form wieder daraus ab. Trat jedoch Lösung ein, so verfärbte sie sich sofort, so z.B. vor allen Dingen die Pyridinlösung, welche nach ganz kurzer Zeit dunkelblauviolett wird und einen voluminösen Niederschlag abscheidet, der, wenn man ihn weiterhin mit Luft schüttelt, in den reinen dunkelgrünen Körper wieder übergeht. Diese soeben erwähnte blaue Zwischenstufe zeigte sich auch in anderen Lösungsmitteln. Bringt man z.B. eine Sus-

pension des gleichen Phenols in Aceton wenige Minuten mit der Luft in innige Berührung und filtriert vom ungelösten Niederschlag ab, so färbt sich das Aceton kornblumenblau; bei längerem Stehen trat dann Farbumschlag nach blassgelbgrün ein und am Boden hatte sich wenig eines dunkelgrünen kristallisierten Körpers abgeschieden[1]. Man wird hierbei an die bei der Oxydation von Phenolen von PUMMERER beobachteten blauen Zwischenprodukte erinnert. - Gegen Alkali ist das Produkt sehr empfindlich. Es bilden sich sofort voluminöse dunkelbraune Niederschläge. - Durch Oxydation z.B. mit Chromsäureeisessig geht es, nachdem sich das Gemisch vorübergehend dunkel gefärbt hatte, in einen flockig gelbweissen Niederschlag über, der aus Nitrobenzol umkristallisiert werden kann (gelbe Nadeln).

Ich hoffte, nachdem das eben beschriebene Phenol wenig geeignet schien, die Struktur des grünen α-Naphto-chinon-Dissoziationsproduktes klar zu stellen, in den Acetylkörpern angenehmerere Repräsentanten dieser Körperklasse vorzufinden. Auch diese Hoffnungen erfüllten sich nur zum Teil, nicht etwa, weil man dabei nicht zu kristallisierten Körpern gelangen könnte, sondern weil jeweils Gemische verschiedener Acetylierungsstufen entstanden, die schwer zu trennen waren und dabei neben einem grossen Teil nichtkristallisierter Produkte zu kleine Ausbeuten an kristallisiertem Material lieferten, um damit eine Charakterisierung dieser Körper durchführen zu

---

1) Eine Beschreibung der Apparatur, die es gestattete unter Sauerstoffausschluss zu arbeiten, befindet sich am Schluss der Arbeit im Anhang.

können. Auch zeigte sich der Überstand, dass trotz möglichst genauer Innehaltung gleicher Reaktionsbedingungen vor allem die hydrierende Acetylierung zu verschiedenartigen Produkten führte, die in späteren Versuchen nicht mehr zu erhalten waren. Immerhin ergab sich manches, das vielleicht bei einer späteren Bearbeitung derselben Körper als Wegweiser dienen könnte.

Es wurde teils zuerst hydriert und das entstandene Hydroprodukt mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konzentrierter roher Schwefelsäure nachträglich acetyliert, teils sofort in Essigsäureanhydrid, dem eine Spur Schwefelsäure beigegeben war, hydrierend acetyliert.

a) Acetylierung des weissen Hydroproduktes.

Versetzt man etwas von dem Hydroprodukt mit Essigsäureanhydrid (+ 1 Tropfen H_2SO_4), so tritt sofort Farbumschlag nach violett ein. Man erwärmt 5 bis 10 Minuten, dann schied sich beim Erkalten ein im Mikroskop einheitlicher, in blassvioletten Nadeln kristallisierter Körper ab. Beim Zerstören des Essigsäureanhydrids mit Wasser erschien der grössere Teil als amorpher flockig violetter Niederschlag ab. Bei anderen Versuchen trat nur wenig kristallisiertes Produkt auf. Dieses violette amorphe Rohprodukt ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, in Pyridin, aus dem sich dann immer ein Gemisch von wenig nadelig violettem Produkt und reichlich amorpher Substanz abscheidet.

b) Hydrierende Acetylierung.

2 g grünes α-Naphtodehydroprodukt wird mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einer kleinen Messerspitze Platinoxyd und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit geht unter Wasserstoffaufnahme das ganze Material in Lösung (aus welcher, wenn man nun mit der Hydrierung unterbricht, sich amorphe weisse Niederschläge isolieren lassen, die an der Luft sofort verschmieren). Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Aus der schwarzbraunen Lösung hatte sich ein in weisslichen (mit einem Stich ins Grüne) Nadeln schön kristallisierter Körper abgeschieden, der abgesaugt und zuerst mit Essigsäureanhydrid, dann mit Äther gewaschen wurde. Aus Nitrobenzol lässt er sich umkristallisieren und kommt dann in fast farblosen Nadeln heraus.

400 mg löslich in 6 ccm Nitrobenzol bei 160°. Ausbeute: 130 mg. Die Analyse ergab:

Einwage 5,260 mg Subst.; CO_2 = 13,980 mg H_2O = 1,83 mg

Formel $C_{24}H_{16}O_6$ ber. C = 72,0 % ; H = 4,0 %

gef. C = 72,5 % ; H = 3,89 %.

$C_{24}H_{16}O_4$ = Diacetylprodukt.

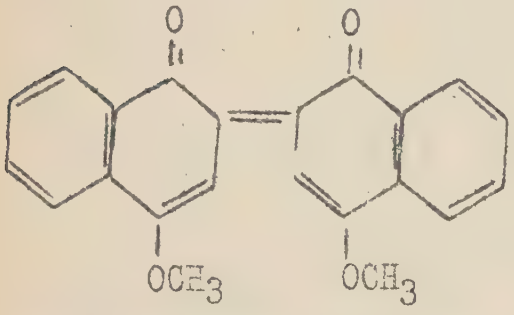
Das Produkt wird durch alkoholisches Kali sofort unter Braunfärbung zersetzt.

Nebenprodukt 1.

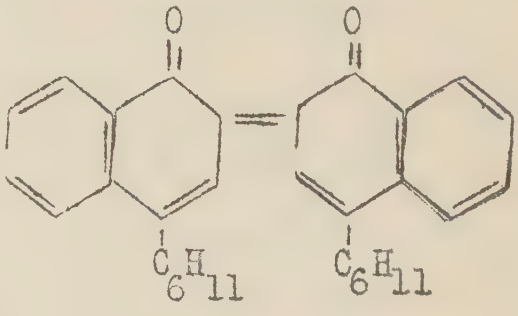
Beim Versuch diesen Körper nochmals zu erhalten, zeigte es sich, dass bei scheinbar äusserlich analog verlaufender Reaktion (Wasserstoffaufnahme, vorübergehende Lösung, Ausfallen eines schwach weiss-

grünlich aussehenden Bodensatzes) kein kristallisiertes Produkt entstand. Eine nähere Prüfung ergab, dass der neue Körper auch in seinen Eigenschaften sich von dem vorherigen Diacetylprodukt wesentlich unterschied. Die Löslichkeit in Nitrobenzol ist schon bei gelinder Wärme eine völlig andere. Dabei verfärbt sich die Nitrobenzollösung dunkelviolett. Erhitzt man mit wenig Nitrobenzol auf 160° und filtriert heiss, so kristallisiert aus der Lösung ein einheitlicher Körper in kurzen schwarzvioletten Kristallen.

Man wird dem violetten Aussehen nach an den RUSSIG'schen[1] Körper, dessen Konstitution gerade jetzt[2] endgültig festgelegt wurde, als Chinon aus zwei Naphtalinsystemen, bei dem die eine Seite durch Methoxylgruppen besetzt ist, und an den Körper von ALBERTI[3], der analog gebaut ist, nur,



dass anstatt der Methoxylgruppen zwei Cyklohexylgruppen als Substituenten auftreten, denken.



C_6H_{11} = Cyclohexylrest

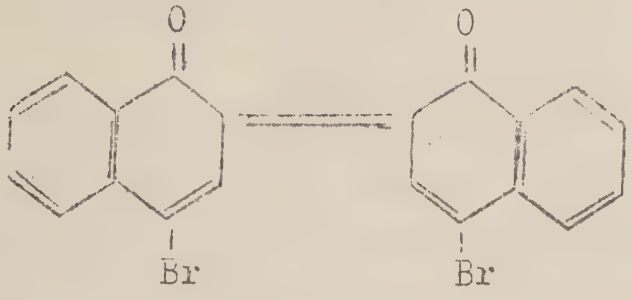
---

1) J.pr. 62, 54.

2) GOLDSCHMIDT u. WESSBECHER, B. 61, 372.

3) B.ALBERTI, Ann. 450, 305.

In einer ganz neuen Arbeit von R.WILLSTÄTTER und SCHULER[1] findet sich dann noch ein entsprechendes Indigoid, das nach einem Vorschlag von FRIEDLÄNDER als Bisbrom-naphtalin-indigo bezeichnet wird.



Nebenprodukt 2.

Aus den Mutterlaugen der hydrierenden Acetylierung schied sich nach 24 Stunden neben dunklem amorphen Material ein zitronengelber Körper aus, der in triklinen Kristallen kristallisiert war.

Zur Reinigung wird er mehrmals aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Hochvakuum bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse ergab:

Einwage: 4,380 mg Subst.; CO_2 = 11,30 mg; H_2O 1,67 mg

gef.: C = 70,36 %; H = 4,26 %.

Versucht man die Essigsäureanhydridfiltrate durch Eingiessen in Wasser oder Alkohol zu zerstören, so fallen bald voluminöse Niederschläge aus, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Nur durch ganz vorsichtiges fraktioniertes Fällen mit 50 %iger Essigsäure gelingt es, einen Teil in nadeligen Kristallen zu erhalten, der gereinigt und getrock-

---

1) B. 61, 362

net zur Analyse gelangte, die jedoch nur annähernde Werte ergab.

Einwage: 3,447 mg Subst.; CO_2 = 8,80 ; H_2O = 1,27 mg.

Formel $C_{28}H_{20}O_8$; ber. C = 69,4 % ; H = 4,1 %

gef. C = 70,15 %; H = 4,15%.

Tetracetylprodukt.

Das kristallisierte Acetylprodukt wird durch alkoholisches Alkali angegriffen und geht dabei braun in Lösung. Schüttelt man diese Lösung einige Zeit mit Luft und säuert an, so fällt eine dunkelviolette Substanz aus, welche ätherlöslich ist und die man nach teilweisem Abdunsten des Äthers in einer Kältemischung nadelig kristallisiert erhalten kann.

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass die Acetylierung uneinheitlich verlief und dass die dabei kristallisiert erhaltenen Produkte keine endgültige Bedeutung zur Festlegung der Konstitution des gelben Dichinons besassen, zumal sie nur in kleineren Prozentsätzen entstanden waren. Trotzdem geht aus den bisher beschriebenen Reaktionen, die nachfolgend noch einmal kurz erwähnt seien, die Struktur des grünen Dissoziationsproduktes einigermaßen klar hervor, zumal es, wie folgt, noch gelang, den letzten Zqeifel, ob Chinhydron- oder Oxychinonstruktur vorliege, zu beseitigen.

Der grüne kristallisierte Körper war, wie oben erwähnt, durch Oxydation in das Dichinon $C_{20}H_8O_4$ überführbar und liess sich zu einem weissen Hydroprodukt reduzieren, von welchem sowohl ein Di- wie auch ein Tetracetylprodukt hergestellt werden konnte.

Umgekehrt liess sich zeigen, dass das weisse Hydroprodukt durch Oxydation wieder in den grünen Körper übergeht. Es kam daher für den grünen Körper nur die Struktur eines Chinhydrons oder Oxychinons in Frage. Den Beweis, dass kein Oxychinon vorliegt, brachte die

Acetylierung des grünen Körpers.

2 g des gereinigten grünen Materials werden mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter roher Schwefelsäure versetzt und am Rückflusskühler unter Ausschluss von Wasser gekocht. Die anfangs grünliche Lösung wird nach kurzer Zeit dunkelbraun. Nach 6-stündiger Reaktion wird unterbrochen und nun heiss die Lösung von dem darunter befindlichen Niederschlag getrennt, der nach mehrmaligem Waschen mit wenig heissem Essigsäureanhydrid fast rein gelb war. Das Material wurde zur Entfernung von Essigsäureanhydrid kurz mit Alkohol ausgekocht und dann bei 130° im Hochvakuum 3 Stunden getrocknet. Die Analyse ergab:

Einwage: 4,684 mg Subst.; CO_2 = 13,110 mg; H_2O = 1,05 mg.

Formel $C_{20}H_8O_4$ ber. C = 76,9 %; H = 2,6 %

gef. C = 76,6 %; H = 2,59%.

Rest: 0,015 mg.

Von 2 g Einsatz waren 987 mg des rein gelben Dichinons, welches sich sowohl durch die Löslichkeitsverhältnisse (Nitrobenzol), als auch durch Schmelzpunkt mit dem durch die Analyse bestätigten $C_{20}H_8O_4$ identisch erwies.

Damit war also gezeigt, dass nur die Hälfte des eingesetzten Materials vom Essigsäureanhydrid angegriffen war, mit anderen Worten, dass Oxychinonstruktur ausgeschlossen war. Die zurückbleibende braune Essigsäureanhydridlösung wurde, wie oben beschrieben, mit 50 %iger Essigsäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Es hatten sich farblose Nadeln gebildet, die aus Methylalkohol umkristallisiert werden konnten. Ich habe trotz einer nur orientierenden Analyse die Zusammensetzung als Tetracetylprodukt von $C_{20}H_8O_4$ für ermittelt.

Einwage: 4,190 mg Subst.; CO_2 = 10,725 mg; H_2O = 1,745mg

Formel $C_{28}H_{20}O_8$; ber. C = 69,4 %; H = 4,1 %

gef. C = 69,8 %; H = 4,64 %.

Dass es sich um keinen anderen Körper handeln kann, geht deutlich daraus hervor, dass das Triacetylprodukt schon 71,23 % Kohlenstoff, das Diacetylprodukt 72,0 % Kohlenstoff enthalten würde. Auch bei dieser Reaktion entstanden nebenbei amorphe weisse Fällungen, die nicht kristallisierbar waren, sich durch leichte Löslichkeit in Essigsäure und Alkohol, schwere Löslichkeit in Äther auszeichnen.

Nachdem für das α-Naphtochinon kein Zweifel über den Reaktionsmechanismus mehr bestehen konnte, gelang es, auch beim Methoxychinon eine analoge Reaktionsweise zu zeigen und bei dieser Zersetzung nicht nur beide Stufen zu fassen, sondern auch bei den Acetylierungsversuchen zu einheitlichen Produkten zu gelangen, die in diesem Falle meine Auffassungen vollauf bestätigen.

Hitzezersetzung von Methoxychinon.

Erhitzt man 0,5 g reines (sublimiertes) Methoxychinon mit 15 ccm Wasser im Einschlussrohr 5 Stunden auf 100°, so hatte sich aus der braun verfärbten wässrigen Lösung im Rohr eine dunkle Kristallisation abgeschieden.

Nachweis von Methoxyhydrochinon.

Die Lösung wurde nach dem Öffnen des Rohres sorgfältig von der gebildeten Kruste abgegossen, sodann mehrmals mit Wasser nachgespült. Auch die Kristallisation wurde, nachdem sie im Achatmörser fein gepulvert war, noch mehrmals mit warmem Wasser ausgezogen, so dass man mit einigermassen Sicherheit darauf rechnen konnte, dass kein Hydrochinon mehr darin enthalten war. Die wässrigen Lösungen vereinigt man, füllt auf 100 ccm auf und bestimmt den Gehalt an Hydrochinon durch Titration mit Jodlösung unter Zusatz von Bicarbonat nach der Methode von H.WIELAND.

10 ccm Lösung verbrauchen 1,80 ccm n/10 Jodlsg.
10 ccm " " 1,85 ccm n/10 " .

Durch Umrechnung auf die Gesamtlösung ergibt sich ein Gehalt von 114 mg Hydrochinon = 22,8 %.

In der titrierten Lösung war kein freies unzersetztes Methoxychinon mehr enthalten, was sich aus der Prüfung mit Jodkali und Stärke in saurer Lösung ergab. Aus einem anderen Teile der Lösung konnte analog wie beim α-Naphtochinon Methoxyhydrochinon Smp. 84° isoliert werden.

Die blauviolette Kristallisation

wurde bei 130° im Vakuum getrocknet. Insgesamt hatte sich 314 mg kristallisiertes Produkt = 62,4 % des Einsatzes gebildet, welches in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich war und sich aus Pyridin umkristallisieren liess, wobei es sich in dunkelvioletten Nadeln ausschied. Versuche, die Zusammensetzung durch Elementaranalyse zu bestimmen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da, trotzdem das Material drei bis viermal aus Pyridin umkristallisiert und jeweils mit Alkohol und Äther gewaschen, und dann zur Konstanz im Hochvakuum bei 130° getrocknet, die Analyse die folgenden Werte ergab.

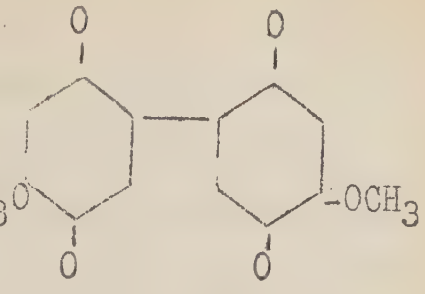
Einwage: 3,508 mg Subst.; CO_2 = 7,91 mg; H_2O = 3,10 mg.
Formel $C_{14}H_{12}O_6$; ber. C = 60,9 % ; H = 4,3 %
gef. C = 61,5 % ; H = 4,15 %.

Es wurde nun versucht, wie im Falle des α-Naphtochinons vermittels Essigsäureanhydrid eventuell eine Spaltung des blauen Chinhydron-artigen Körpers in seine Komponenten durchzuführen. Zu diesem Zweck werden 400 mg des Rohproduktes mit 2 ccm Essigsäureanhydrid übergossen (H_2SO_4). Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch etwas. Dann wird 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln aus, die sofort von der Lösung getrennt wurden und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid den Schmelzpunkt 225° zeigten. Die Analyse ergab:

Einwage: 3,488 mg Subst.; CO_2 = 7,84 mg; H_2O = 1,12 mg.
Formel $C_{14}H_{10}O_6$; ber. C = 61,30 % ; H = 3,6 %
gef. C = 61,30 % ; H = 3,59 %.

Sowohl Analyse als auch Eigenschaften des beschriebenen Körpers stimmen mit dem in der Literatur angegebenen überin.

Damit war gezeigt, dass auch beim Methoxychinon die Zersetzung von einer Vereinigung zweier Chinonkerne begleitet ist und daneben Hydrochinon auftritt. Eine quantitative Abscheidung dieses Dichinons war nicht zu erwarten, da, wie aus späteren Ausführungen hervorgeht, bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Chinonkerne angegriffen werden können unter Bildung von Acetylderivaten.



Variiert man diesen Versuch, indem man das Erhitzen unterlässt, so tritt, wenn das Material völlig trocken war, eine ziemlich starke Erwärmung auf. Man lässt die Lösung nun einige Stunden stehen und filtriert dann vom gebildeten Niederschlag ab, welchen man mehrmals mit wenig Essigsäureanhydrid wäscht. Es bleibt ein grünlichgelb aussehendes Pulver zurück, welches sich als aus mehreren Bestandteilen bestehend erwies. Um diese voneinander zu trennen, wird das Material wiederholt mit wenig Benzol ausgekocht und heiss abfiltriert, solange die Benzollösung noch orangerot aussah und beim Erkalten einen ebenso gefärbten kristallisierten Körper abgab. Nach drei- bis viermaligem Auswaschen wurden die Benzollösungen grünlich und beim Erkalten schied sich nichts mehr aus. Das kristallisierte, orangerote Produkt wird abfiltriert und getrocknet (beim Einengen gaben die Lösungen noch mehr von demselben Körper ab, der jedoch nun nicht mehr so rein war).

Unter dem Mikroskop betrachtet, konnte man erkennen, dass es sich um kleine orange gefärbte Blätter handelt, die leicht aus Methylalkohol umkristallisierbar waren, was man solange wiederholt bis der Schmelzpunkt konstant auf 185° blieb.

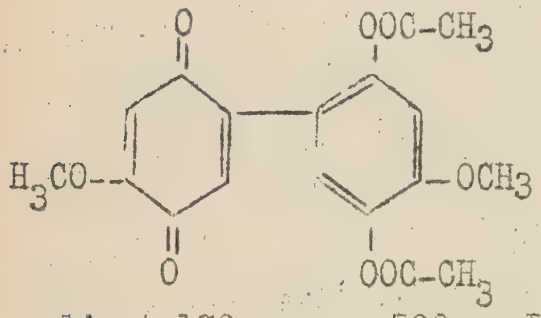
Die Analyse ergab die Werte:

Einwage: 3,022 mg Subst.; CO_2 = 6,65 mg; H_2O = 1,15 mg.

Formel $C_{18}H_{16}O_8$; ber. C = 60,00 % ; H = 4,4 %

gef. C = 60,01 % ; H = 4,26%.

Sowohl Analyse als auch Aussehen und Reduzierbarkeit des orangen Körpers machen die Formel



wahrscheinlich. Isoliert 170 mg von 500 mg Rohmaterial.

Acetylprodukt II.

Nach dem Auskochen verbleibt ein mehr grünlicher Rückstand, der sich aus Äthylalkohol umkristallisieren liess (1 mg löslich in 1,5 ccm Alkohol). Man erhält flache Prismen, die in der Durchsicht schwach grün gefärbt, im auffallenden Lichte stark glänzend und bronzefarbig aussehen. Die Analyse ergab die Werte:

Einwage: 3,564 mg Subst.; CO_2 = 7,96 mg; H_2O = 1,22 mg.

gef.: C = 60,91 % ; H = 3,83 %.

Eine Methoxylbestimmung ergab den Wert: 22,36 % Methoxyl.

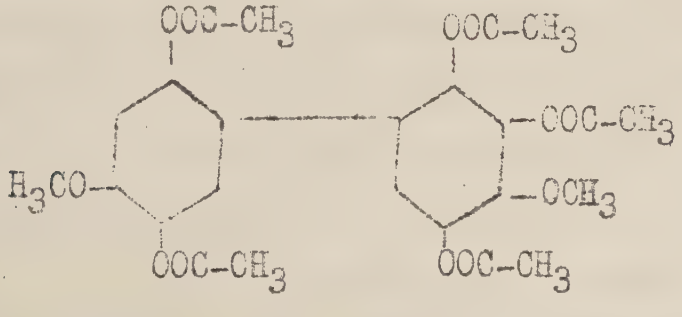
Isoliert wurden 250 mg von 500 mg Ansatz.

Die Essigsäureanhydridlösung.

Giesst man nach 24 Stunden in Wasser, so erstarrt ein wenig Bodenkörper, den man scharf abpresst, trocknet und pulverisiert. Zur Entfernung einer dieses Produkt begleitenden braunen Schmiere übergießt man das Pulver mit wenigen Tropfen Aceton, welches zuerst die braune Schmiere löst und entfernt das Aceton sofort durch Filtration. Nach einigen Malen war die Substanz fast weiss geworden und liess sich dann aus Methylalkohol umkristallisieren, aus dem sie in farblosen kleinen Prismen herauskam. Zur Reinigung wiederholt man die Umkristallisation mehrmals bis der Schmelzpunkt konstant 195° blieb.
Die Analyse ergab:

Einwage: 3,669 mg Subst.; CO_2 = 7,71 mg; H_2O = 1,55mg.
Formel $C_{24}H_{24}O_{12}$; ber. C = 57,1 % ; H = 4,8 %
gef. C = 57,31% ; H = 4,73 %.

Schon der Farbe nach zu urteilen, müssen sämtliche Chinongruppen acetyliert worden sein. Interessant jedoch ist, dass die eine Hälfte des Chinons analog wie Methoxychinon selbst von Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Triacetates angegriffen war, wie es für Chinon von THIELE[1] beschrieben ist. Dieses Produkt entspricht also der weiteren Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den orange gefärbten Körper.



1) B. 31, 1248.

Anhang.

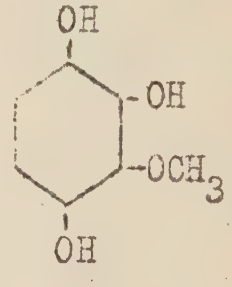
Da ich eine Methode hatte, um bequem grössere Mengen Methoxychinon darzustellen, was nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren nur unter grossem Zeitverlust und mit sehr kleiner Ausbeuten möglich ist, prüfte ich die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auch auf Methoxychinon selbst und fand, dass sehr leicht ein Triacetat gebildet wird, welches ein weisser gut kristallisierter Körper ist, sich aus Methylalkohol umkristallisieren liess und dessen Analyse die Formel $C_{13}H_{14}O_7$ bestätigte.

Einwage: 3,630 mg Subst.; CO_2 = 7,33 mg; H_2O = 1,57 mg.

Formel $C_{13}H_{14}O_7$; ber. C = 55,3 % ; H = 4,9 %

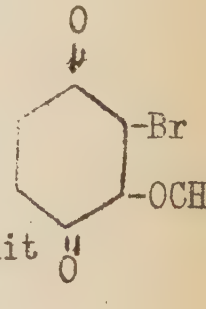
gef. C = 55,22 %; H = 4,85 %.

Die Zersetzung dieses Körpers nach der THIELE'schen Methode wird es erlauben 1,2,4-Trioxy-3-methoxybenzol darzustellen.



Ebenso leicht gelingt auch die

Bromierung des Methoxychinons,



wenn man reines Methoxychinon in Chloroform gelöst mit der entsprechenden Menge 10 %iger Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Der grösste Teil des Broms wird sofort aufgenommen. Man lässt solange stehen bis der Bromgeruch vollständig verschwunden ist. Dunstet das Chloroform in der Kälte ab und reibt den zurückbleibenden Lack mit wenigen Tropfen Alkohol an. Sofort kristallisiert ein gelbes Produkt aus, welches mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 163° hatte (gelbe Nadeln). Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum zur Konstanz getrocknet und dann erhielt man die Werte:

Einwage: 3,624 mg Subst.; CO_2 = 5,15 mg; H_2O = 0,79 mg.

Formel $C_7H_5O_3Br$; ber. C = 38,8 %; H = 2,3 %

gef. C = 38,76%; H = 2,44 %.

Beschreibung des auf S.23, Anm.1 benutzten Apparates.

Um nach Möglichkeit eine Oxydation auszuschliessen, musste das Hydroprodukt unter völliger Abwesenheit von Sauerstoff in der gleichen Apparatur im Vakuum unter indifferenten Gasen abfiltriert (durch Druckfiltration), dann, nachdem das Lösungsmittel fortgewaschen war, in anderen geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Gut bewährt hat sich eine Kombination, die ich im folgenden kurz beschreiben werde.

Das Aggregat zerfällt, wie aus beifolgender Zeichnung hervorgeht in 4 Teile.

Teil A. Einen Tropftrichter mit angeblasenem Tubus, Gaseinleitungsrohr und Druckausgleichrohr. Die beiden letzteren sind durch Hähne absperrbar. Unterhalb des Hahnes a des Tropftrichters setzt eine Glasglocke an das Trichterrohr an, die mit ihrer Aussenwand auf einem entsprechenden Schliff des darunter befindlichen Teiles B passt.

Teil B besteht aus einer Glasglocke, welche oben eine weite Öffnung trägt, um bequem an den im Teil C befindlichen Filtertiegel oder Filterplatte herankommen zu können (Auswechseln der Filterpapiere etc.). Seitlich befindet sich einerseits ein Gaseinleitungsrohr, auf der anderen Seite aufgeschliffen und durch Hahn absperrbar ein kleiner Rundkolben. Nach unten ist die Glocke mit Schliff aufsetzbar auf

Teil C, der im Prinzip einen Büchnertrichter darstellt. In ein konisches Rohr, welches nach unten zu sich zuerst erweitert, später zu einem Trichter wieder verengt, der an seinem Hals einen Hahn trägt und am

unteren Ende mit Schliff auf Teil D aufsetzbar ist, und dessen Aussenwandung als Schliff-Fläche ausgebildet in den entsprechenden Schliff von Teil B hereinpasst, ist eine Filterplatte mit erhöhten Rändern oder ev. ein Gooschtiegel eingesetzt und mit einem Gummischlauch abgedichtet.

Teil D ist ein Rundkolben, der 4 verschiedene Ansätze trägt:

1) seitlich ein Gaseinleitungsrohr mit Dreiwegehahn, um entweder Gas oder Vakuum einschalten zu können,
2) sodann ein Einflussrohr mit Hahn, welches mit Schliff auf den entsprechenden Teil von Teil C passt,
3) weiterhin einen Tubus, der zum Hineinsetzen einer Kapillare oder eines Rohres dient, durch welches die erhitzte Lösung unter Stickstoff wiederum oben in den Teil A eingegossen werden kann,
4) schliesslich einen seitlich mit weitem Rohr eingeschmolzenem Dimrothkühler, der oben ein durch Hähne verschließbares Druckausgleichsrohr und unten ein ebenfalls mit Hahn verschloessenes Ablassrohr trägt.

Arbeitsvorschrift:

Füllung des Apparates mit indifferentem Gas (Wasserstoff).

Man schliesst K und H g_2, dreht den Seitenkolben mit b in der Zeichenebene um 180° und öffnet b, c und d und F, wodurch der Gasstrom bei F austritt. Ist dort keine Knallgasreaktion mehr zu erzielen, so öffnet man vorübergehend auch E und h .

Ist die Apparatur sauerstoff-frei, so giesst man durch K den Inhalt des Reaktionsgefässes in die Apparatur ein, während gleichzeitig dort austretendes Gas das Eindringen von Luft verhindert und a geschlossen ist. Nun verschliesst man k und öffnet H, sodass der bei g eintretende Wasserstoff von dem Druckregler entweicht.

Filtration im Vacuum unter Wasserstoff.

Man evacuiert die Apparatur Teil B, C, D , indem man G, E und F schliesst, b, c, d öffnet und den Dreiweg-Hahn G V auf das Vacuum einstellt. Ist das erwünschte Vacuum erreicht, so schliesst man GV und lässt durch langsames Öffnen von a die Flüssigkeit mit Niederschlag auf dem vorher mit Filter versehenen Filtertrichter T tropfen, wo der Niederschlag sich von der Lösung trennt, die in das Gefäß D abtropft. Will man nachwaschen, so lässt man von a aus Lösungsmittel nachtropfen. Zum Umkristallisieren ohne Berührung mit der Luft, bringt man ihn durch Neigen der Apparatur in den seitlichen Ansatzkolben, ev. kann man mit Lösungsmittel von A aus nachspülen, indem man T. vermittels eines durch einen seitlichen Ansatz in Gummischlauch beweglichen Spachtels löst und die Apparatur dann so neigt, dass alles nach h abläuft. Ist aller Niederschlag + Lösungsmittel im Seitenkolben enthalten, so schliesst man b.

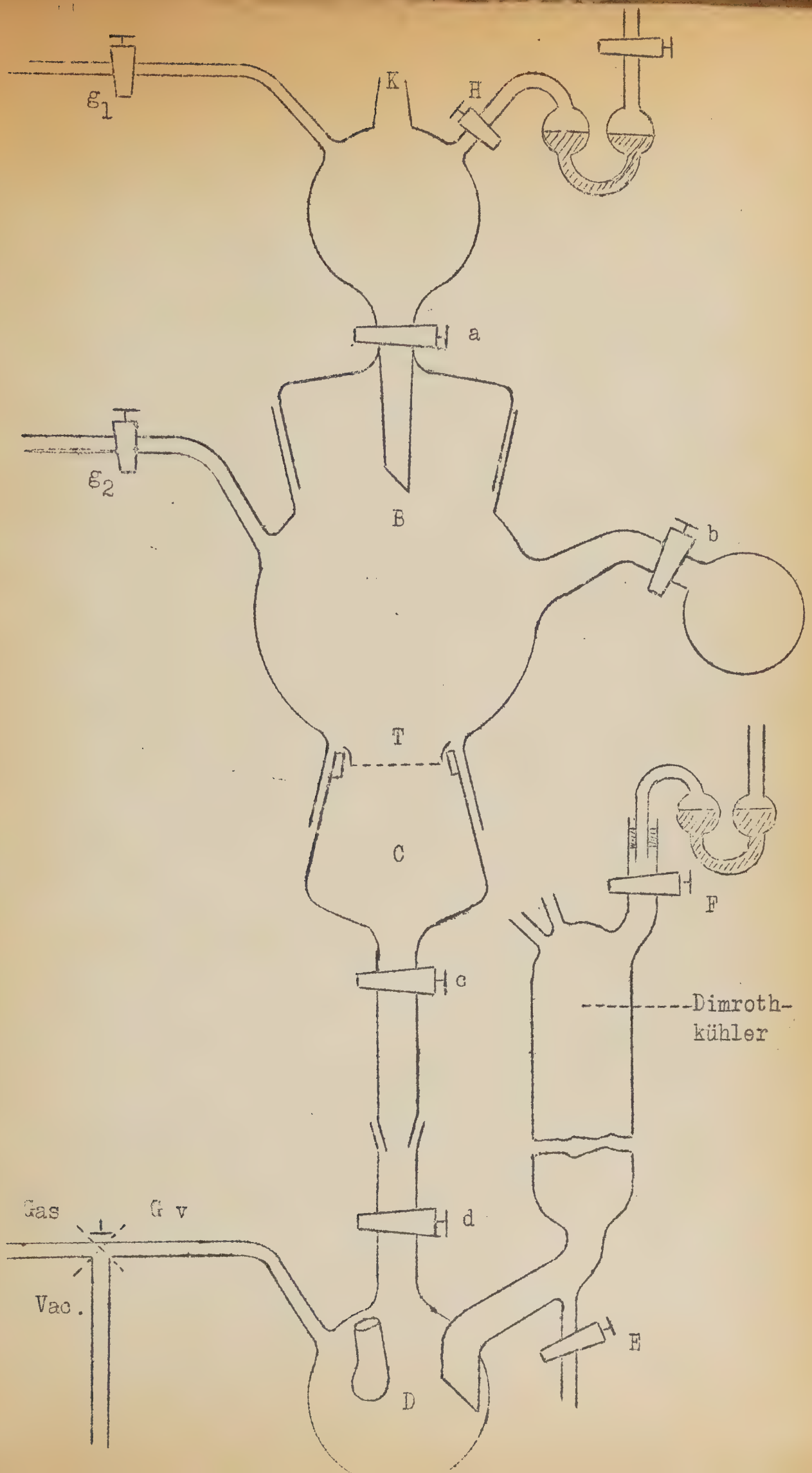
Umkristallisieren mit nochmaliger Filtration.

Nun reinigt man die Teile A, B, C, D, nachdem man den Schliffkolben abgenommen hat, präpariert den Filtertrichter und füllt die Apparatur von neuem mit Gas. Sodann schliesst man den Seitenkolben h wieder an, erwärmt den Inhalt bis zur gewünschten Temperatur, schliesst C

und evacuiert D bei geöffnetem d. Der obere Teil des Apparates wird dann von einem Wasserstoffstrom, der bei g_2 eintritt und bei H austritt durchströmt. Durch Drehung des Seitenkolbens um 180° ergießt sich dessen Inhalt auf die Filterplatte T. Nun öffnet man langsam C. Jetzt tritt wiederum Vacuumfiltration ein, die Lösung, die nun das gewünschte Substrat enthält, tropft in das Gefäß D herunter, während ungelöste Bestandteile auf der Filterplatte verbleiben. Nachdem alles durchgelaufen ist und bei abgestelltem Vacuum Druckausgleich von B aus erfolgt ist, wird, wie oben, ev. noch nachgespült, dann schließt man d und nun trennt man Teil D von der übrigen Apparatur.

In diesem Teil destilliert man, während von G v aus ein Gasstrom die Apparatur nach E durchläuft, einen Teil des Lösungsmittel-Überschusses ab, welches teil in dem Kühler kondensiert durch E abläuft, teils in an E angeschalteten weiteren Kondensationsanlagen verdichtet wird. Nun wird E geschlossen, der Gasstrom durch F geleitet, nochmals bis zur klaren Lösung aufgekocht und dann lässt man im Gasstrom erkalten.

Soll das erhaltene Kristallisat wiederum unter Sauerstoffausschluss abfiltriert und getrocknet werden, so giesst man den Inhalt erneut in die Apparatur, filtriert, wie oben beschrieben, unter Wasserstoff ab und benutzt die Kombination B, C, D und Seitenkolben als Vacuumexsiccator, nachdem in den Seitenkolben und in D etwas Trockenmittel eingefüllt ist. Man kann dann durch Abnahme des Teils A leicht die Filterplatte oder den jetzt besser angesetzten Gooschtiegel mit der Substanz herausnehmen.


g_1
K
H
a
g_2
B
b
T
C
F
c
Dimroth-
kühler
Gas
G v
Vac.
d
D
E

LEBENSLAUF.

Am 17. Februar 1901 wurde ich als Sohn des Fabrikanten Emil Duisberg und seiner Frau Else, gebor. Philippi in Barmen geboren. Vom Jahre 1910 an besuchte ich das Realgymnasium zu Barmen mit Unterbrechung von einem Jahr, bis Ostern 1921, wo ich dort die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1921 begann ich mit dem Studium der Chemie in Freiburg i.Br., welches ich im Dezember 1923 nach Vollendung des ersten Verbandsexamens verliess, um meine weitere Ausbildung in der organischen Abteilung von Herrn Professor KARRER in Zürich am Chemischen Universitätslaboratorium zu erhalten. Am 1.Mai 1925 machte ich unter Herrn Geheimrat H. WIELAND in Freiburg mein Doctorandum und begann dort im Juli 1925 meine Promotionsarbeit über Chinone und deren Beziehungen zu freien Radikalen. Nebenher betrieb ich das Studium der Medizin, soweit die Zeit es gestattete. Im Oktober 1925 siedelte ich mit Herrn Geheimrat WIELAND nach München an das Chemische Laboratorium des Staates über. Anfang November 1927 legte ich in München die ärztliche Vorprüfung ab und beendete im Januar 1928 meine Dissertation.